

НАПРАВЛЕНИЕ РЕАКЦИИ АЗОСОЧЕТАНИЯ В СИСТЕМЕ АЦЕТОН – ДИЭТИЛОКСАЛАТ

Левенец Т.В.⁽¹⁾, Листопад Е.В.⁽¹⁾, Козьминых В.О.⁽²⁾

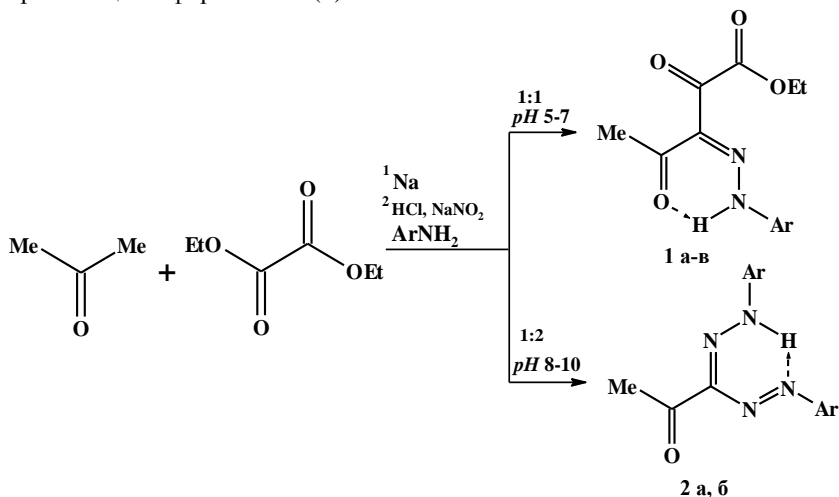
⁽¹⁾Оренбургский государственный университет

460018, г. Оренбург, пр. Победы, д. 13

⁽²⁾Пермский государственный педагогический университет

614990, г. Пермь, ул. Сибирская, д. 24

Известно, что формазаны являются побочными продуктами реакции азосочетания β-дикарбонильных соединений с арилдиазониевыми солями [1]. Изучение азосочетания в системе ацетон – диэтилоксалат с солями арилдиазония, показало высокую чувствительность реакции к условиям проведения. Так, при эквимольном соотношении реагентов в нейтральной или слабокислой среде (pH = 5-7) преимущественно образуются этиловые эфиры 2,4-диоксо-3-(арилгидразоно)пентановых кислот (**1**), в щелочной среде и при двукратном избытке диазореактива отмечено образование 1,5-бис-арил-3-ацетилформазанов (**2**).



Ar = C₆H₅ (**1a**, **2a**), *p*-CH₃C₆H₄ (**1б**, **2б**), *p*-NO₂C₆H₄ (**1в**)

Индивидуальность синтезированных соединений **1** и **2** подтверждена с помощью тонкослойной хроматографии, а строение доказано на основании данных УФ, ИК, ЯМР ¹H спектроскопии и рентгеноструктурного анализа (**1 а, б**).

1. Китаев Ю.П., Бузыкин Б.И. Гидразоны. М.: Наука, 1974. 415с.
*Работа выполнена при финансовой поддержке Федерального
агентства по образованию РФ на 2011-2013 гг., проект № 1.3.09.*

СИНТЕЗ ДИГИДРОПЕРОКСИДА 3,3'-ДИОКСИБИС(2,6,6- ТРИМЕТИЛБИЦИКЛО[3.1.1]ГЕПТАНА

Мажаяев Е.В., Стулин В.В., Логинов Н.П.

Самарский государственный технический университет
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244

В связи с постоянным ростом производства синтетических каучуков (СК) и эпоксидных смол (ЭС) роль гидропероксидных соединений, являющихся инициаторами отверждения, с каждым годом возрастает. В настоящее время на российском рынке представлены только 4 вида гидропероксидов: кумола, пинана, метилэтилкетона, циклогексанона. Причём первый из них теряет свои позиции по показателям качества готового продукта. Получение нового инициатора отверждения СК и ЭС, который бы отвечал всё ужесточающимся требованиям потребителей к качеству готового продукта – является целью наших исследований.

В настоящем сообщении рассматривается способ получения дигидропероксида 3,3'-диоксибис(2,6,6-триметилбицикло[3.1.1]гептана (ДДТГ) из 2,6,6-триметилбицикло[3.1.1]гептан-3-она (ТМБГ) и пероксида водорода с использованием в качестве катализатора серной кислоты.

ТМБГ получают окислением пинана кислородом воздуха. ДДТГ получают только при избытке пероксида водорода по сравнению со стехиометрически необходимым, при этом по результатам хроматографического анализа, порядок смешения реагентов в процессе получения ДДТГ на ход синтеза не влияет.

Отработка способа получения ДДТГ с использованием каталитического количества серной кислоты проводилась на лабораторной установке в статическом режиме. Основным побочным продуктом является 3-[(3-гидроперокси-2,6,6-триметилбицикло[3.1.1]-гепт-3-ил)перокси]-2,6,6-триметилбицикло[3.1.1]гептан-3-ол (МДТГ).

Главными факторами, влияющими на выход и состав ДДТГ являются: соотношение пероксида водорода и ДДТГ, концентрация исходного пероксида водорода, температура процесса.

Нами поставлена экстремальная задача по определению оптимального условия получения максимума выхода ДДТГ. Применена методология ротатбельного унифор-планирования второго порядка.